

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-082085
(43)Date of publication of application : 22.05.1982

(51)Int.Cl. B41M 5/00
// D21H 1/22

(21)Application number : 55-158671 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
(22)Date of filing : 11.11.1980 (72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHIKO
WATANABE YOSHINOBU

(54) RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve absorbing capacity for ink, clearness of color tone and resolution by a method wherein a coating layer containing white zinc compounds, silica or calcium carbonate, plastic pigments and aqueous high molecule adhesives is coated on the surface of a support member.

CONSTITUTION: In a recording sheet in which a coating layer containing inorganic pigments, organic pigments and aqueous high molecular adhesives is coated on the surface of a support member, at least one of inorganic pigments contained in the coating layer is one or more pigments selected among white zinc compounds, silica and calcium carbonate and plastic pigments are used as organic pigments. Plastic pigments contained in the coating layer causes resolution to be improved. The reason is in that plastic pigments have proper hydrophilic property on their surfaces, each particle has therein a hydrophobic part which does not absorb aqueous vehicles, and such both structures control diffusion of ink in the lateral direction without impairing the absorbancy for ink which is very important to obtain the proper ink jet characteristic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-82085

⑬ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
// D 21 H 1/22

識別記号

厅内整理番号
6906-2H
7921-4L

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 記録シート

⑯ 特 願 昭55-158671

⑰ 出 願 昭55(1980)11月11日

⑱ 発明者 宮本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑲ 発明者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑳ 出願人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4
番2号

㉑ 代理人 本木正也

明 細 目

1. 発明の名称

記録シート

2. 特許請求の範囲

1 支持体表面に無機顔料、有機顔料、及び水性高分子接着剤を含有する被覆膜を設けてなる記録シートにおいて、該無機顔料が白色遮光化合物、シリカ及び炭素カルシウムの内から選ばれた少なくとも一種以上の顔料であり、かつ有機顔料がプラスチックビグメントであることを特徴とする記録シート。

2 特許請求の範囲第一項記載のインクジェット記録シート。

3 特許請求の範囲第一項記載の光学読み取りバーコード印刷用記録シート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は記録シートに関するものであり、特に画質画質が高く、細かい色調が鮮明で、かつ耐候性が高いインクジェット記録シートに関するものである。

るものである。

近年、インクジェット記録方式に高速印字、低吸着性、記録パターンの耐久性及び多色印字が容易である等を特徴として、情報機器をはじめとして、様々な用途において使われた地位を有するものである。更に多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して画質なく、製版が不適であり、作成部数が少ない場合には通常の製版方式による多色印刷より安価なことから、インクジェット方式を単なる記録用途にとどめず、多色印刷の分野にまで応用する試みがあされている。

一般の印刷に使用されるアート紙やコート紙にインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録終了後もインクが長時間表面に残り、吸収する者が触れたり、紙面の一部に触れたりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れる。又、高濃度画像では、多点に付着したインクが吸収されないまま混合し、底に流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録シートとしては、密度の高い、鮮明な画像が得られ、しかも、インクの吸収が早くインクの流れ出しなどが起らないこと、加えて、該シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し解像度をあげることが同時に要求される。

しかるに、本來インクの吸収性と解像度、つまりインクの横方向への拡散と言った特性は吸収性が高くなれば横方向への拡散も増長し、これを制御すれば、吸収性自体も減少すると言った相矛盾する特性であることは自明である。これらを解決するために、紙のサイズ性を調整したり、比表面積の大きな塗料、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素ホルマリン樹脂等を抄んだり、致細なシリカを散布したりして、表面にインク吸収能を持つた直層を設けるなど、ある程度のインクジェクト適性を持たせたものが提供されているが、これらの殆どのものは、上記インクジェクト適性のうちの一部分に重点を置くものの、他の色調の鮮明さや、近

位にはつきりした密度の高い印刷面が得られ、好ましいものである。

板基層中にプラスチックビグメントを含むことによって解像度が向上する。それがいかなる理由によるか理論的因素は明確ではないが、一般にエマルジョンタイプの懸濁粒子（プラスチックビグメントもその一種である）は表面が親水性であり、しかも本質的にプラスチック粒子内部には水性ヒドロキルを吸収しないと云う親水性の部分があり、その親水性表面及び親水性基質との構造が、インクジェクト適性に重要なインクの吸収性を阻害することなしに横方向へのインクの拡散を制御するためと考えられる。

本発明に適当なプラスチックビグメントの有機材料は例えば、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリクロルスチレン等のポリモノビニリデン芳香族、ポリ塩化ビニル、ポリビニルシクロヘキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデ

常のオフセット印刷のような多色印刷にみられる見栄えのある画像を得ることは出来ない。

ここに本発明者は、インクの吸収性、インクドットの横方向への拡散及び多色記録の画像の鮮明さや、仕上りの视觉効果などが、記録シート表面に適用される樹脂の種類、接着剤等に多大の影響を受けるとの知見に基き、試験検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は支持体表面に無機顔料、有機顔料及び水性高分子接着剤を含有する板基層を設けてなる記録シートにおいて、該被覆層中の無機顔料の少なくとも一種を白色亜鉛化合物、シリカ及び炭酸カルシウムの群から選ばれた一種以上の顔料とし、有機顔料としてプラスチックビグメントを組合せることにより、インクジェット記録シートに重要なインク吸収性、色調の鮮明さ、解像度つまりインクドットの横方向への拡散などをバランスよく改良できることを見い出したことによるものである。

本発明の記録シートは光学記録りバーコード印刷用記録シートとして用いた場合にも、エフ

ン等のポリオレフィン及びポリヘロオレフィン類、ポリメタクリレート、ポリクロルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等のα・メチレン性不飽和酸のニスチル類等及びこれらの共重合体である。

本発明に使用されるプラスチックビグメントは特に好ましくは一種またはそれ以上のビニル単量体重合体である例えはステレンのような主として炭化水素単量体であるビニル単量体からエマルジョン重合してつくりうる。

本発明に使用されるプラスチックビグメントは上記有機材料からエマルジョン重合してつくられた約0.02～約0.8ミクロンのサイズ範囲を有する、水性高分子接着剤に不溶性の非フィルム形成性球状または球形体粒子の形である。

本発明に使用されるプラスチックビグメントは無機顔料100部に対して固形分で5部以上が加することで解像度を改良する効果が得られる。

白色亜鉛化合物としては、例えば、亜鉛華、

活性亜鉛系、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、ケイ酸亜鉛等、常温常圧下で白色の顔料体をなす亜鉛の化合物を指し、これらの混合物やリトボン等、亜鉛化合物を含む白色顔料を指すものである。シリカは通常ホワイトカーボンと呼ばれる無機末シリカや、コロイド状シリカ等を指し、炭酸カルシウムは重碳酸カルシウム及び重質碳酸カルシウムを指す。

これら白色亜鉛化合物、シリカ及び炭酸カルシウムの無機顔料は、上記プラスチックビグメントと組合せて使用した時はじめて、解像力に優れしかもインクジェット記録シートに重要な他の性質であるインク吸収能力、インクの色の鮮明さにおいて特に優れた効果が得られ、本発明課題に適合するものである。

水性高分子接着剤としては、例えば、聚酰胺粉、エーテル化樹粉、エスチル化樹粉、デキストリン等の被粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース筋粉体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、

し支えない。

本発明の藍工場としては、一般に顔料藍青の製造に用いられているブレードコーナー、エアナイフコーナー、ニールコーナー、プラッシュコーナー、カーテンコーナー、チャンブルクスコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー等いづれも適用出来る。更に抄紙机上のサイズプレス、ゲートロール装置等を適用することも可能である。

藍被量は通常0.5g/m²～40g/m²、好みしくは2g/m²～30g/m²である。

藍布後の乾燥は通常の乾燥方法、例えばガスヒーター、電気ヒーター、蒸気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で藍被層に含有するプラスチックビグメントのガラス転移温度以上にならないように乾燥して藍被シートを作る。藍被層を乾燥するため用いられる空気の湿度は、藍被層中のプラスチックビグメントのガラス転移温度より実際上は高い温度に加热されるが、尚ほ空気乾燥中の乾燥のは、藍被層の表面

ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エスチル及びメタクリル酸エスチルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、又はこれらの各重合体のカルボキシル基等の官能基含有重合体による官能基型性重合体ラテックス、メラミン樹脂等の無機化成樹脂系接着剤等が用いられる。これらの接着剤は藍被100部に対して2部～50部、好みしくは5部～30部用いれば充分であるが顔料の結合に充分な量であればその比率は特に既定されるものではない。しかし100部以上の接着剤を用いると被被層のインク吸収性を阻害することもあり、あまり好ましくない。

更に必要ならば感光分散剤、増粘剤、沈澱安定剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤等を適宜配合することは特性を損なわない限り何ら差

湿度は乾燥機中の空気湿度より実際には50～60%低いことが知られている。この湿度差は藍被層中からの水の蒸発により生ずるためと考えられ、藍被層の湿度は実質的にすべての水分が藍被層から蒸発するまで乾燥空気の湿度に達しない。したがって、乾燥は非常に高湿な空気を用いて行つても、藍被層は、該プラスチックビグメントのガラス転移温度以下の湿度を保つたまま乾燥することが可能であり、本発明の目的を達成する。

支持体としては、柔軟のサイジングを施した紙や、無サイズ紙、さらには無可塑性合成樹脂フィルム等が使用でき、その材質に特に制限はないが、無可塑性合成樹脂フィルムとしては、通常ポリエスチル、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース等が用いられる。

支持体に藍被層を設けただけのシートは、平滑性、光沢度に劣り、インクジェットによる多色複数の画像が今一つ見栄えがしない。した

がつて前述のように塗布、乾燥後、例えばスーパー・カレンダー、グロス・カレンダーなどで加熱加圧下ロールニッパ側を返して表面の平滑性を与えることによりインクジェット耐候の仕上りをよくすることが可能である。この場合、スーパー・カレンダー加工は重複度を圧縮しつつ堅密にするためインクジェット適性の要素の一つであるインク吸収能を若干低下させる。これに対して、グロス・カレンダー加工は表面中に一時的可塑状態を起させて、これにより塗装を過度に圧縮することなく、高さの仕上げが得られるため、よりかさ高の重複層が得られ、このかさ高さがインクの吸収性を与えるため本発明の目的のためにより至ましい。更にこれら加工の際、スーパー・カレンダー、グロス・カレンダーなどから堅密層に加えられる過度が該重複層中のプラスチックビグメントのカラス転移温度付近以下であることが必要である。即、プラスチックビグメントのカラス転移温度より高い温度に該重複層が達するような処理をすると、平滑性によ

り得られるものの、プラスチックビグメントの膨脹、変質化が進み、インクジェット適性の重要な要素であるインク吸収性を低下させることになる。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例は試験されるものではない。尚実施例において示す組成比には重量比及び質量比を意味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

(1) 平滑度

ブラック平滑度試験法（非溶剂性工業用）により測定した。(秒)

(2) インク吸収速度

インクジェット用水性インクのインク瓶 0.0006ml を表面に付着させた瞬間から全部が吸収されるまでの時間を計測試下で測定した。(秒)

(3) 解像度

インクジェット用水性インクの直径 100μ のインク瓶を表面に付着させ、吸収された後

でインク瓶の印した面数を測定して直径を算出した。(mm)。直径が小さい程解像度が良好である。

(4) 白紙光沢

光沢測定装置（日本産業 KK 製）により 75° における反射率を測定した(%)。

(5) 発色性

シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの 4 色をインクジェット装置で記録したものについてその色の鮮明さを肉眼で観察した。

実施例 1.

無機顔料として AZO (正向化学工業製活性二氧化鉄) を 100 部、有機顔料として L-8801 (旭ダク製ポリスチレンブラスチックビグメント平均粒径 0.4 μm) を固形分で 20 部及び分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム 0.3 部を約 9.7 部の水に分散させ次いで 20% に溶解した PVA105 (クラレ製ポリビニルアルコール) を固形分として 2.5 部加えよく混合して底圧 40% の墨液とした。底いり量 70 g/m² の厚紙にエ

アーナイフコーティング機で固形分として 20% 塗布し、100℃ の熱風中で 45 秒間乾燥した。次いでニップ圧 50 kPa でスーパー・カレンダー処理を行い実施例 1 の記録シートを得た。

又、比較として上記配合より有機顔料のみを除いた配合で調成した重複層について同様な処理をしたものについても検討した（比較例 1 とする）。更に比較例 1 の無機顔料の代りにウルトラホワイト 90 (ENGELHARD 社製カオリン) を使用して同様に処理したものと比較例 2 とする。又、実施例 1 の配合中のプラスチックビグメントをバーゴ・パック M-2 (チバガイギー製尿素ホルマリン樹脂) にえたものを同様に作成し比較例 3 を得た。

これらの記録シートについてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

特開昭57- 82085(5)

表 2 から明らかな如く、比較例 1 ~ 3 に比べ実施例 2 は解像度、発色性に優位である。

実施例 3, 4

実施例 1 で用いた無機顔料をニスカロン #1500 (三共粉体製造部鉛白カルシウム) に代えたものを実施例 3 とし、ユニバー-70 (白石工業製鉛白カルシウム) に代えたものを実施例 4 として同様なテストをした結果を表 3 に示す。

表 3

測定項目		解像度 No.	インク吸収 速 度 sec	発色性 %	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 3	150	0.5	良好	32	260	
実施例 4	130	0.5	良好	52	310	

表 3 から明らかな如く、やはりインクジェット適性が全て良好であった。

実施例 5 ~ 8

無機顔料として炭酸亜鉛 (正岡化学製・炭酸亜鉛) を 100 部、有機顔料として LYTRON RX-1259 (モンサント製ポリスチレンプラスチックビグメント平均粒子径 0.5 μm) を 固形分で 5

表 1.

測定項目		解像度 No.	インク吸収 速 度 sec	発色性 %	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 1	150	0.5	良好	30	250	
比較例 1	310	0.5>	良好	8	180	
比較例 2	350	2.0	白づ ばい	41	260	
比較例 3	350	0.5>	白づ ばい	6	190	

表 1 から明らかな如く、プラスチックビグメントを組合せた実施例 1 のみがインク吸収速度を維持したまま解像度が改良されている。更にインクジェット記録適性に優秀である鮮明な発色性が付加されている。

実施例 2

実施例 1 で用いた無機顔料をビターカー #1500 (多不化成製シリカ) とした他は実施例 1 と全く同様な処理を行い、表 2 の結果を得た。

表 2

測定項目		解像度 No.	インク吸収 速 度 sec	発色性 %	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 2	130	0.5>	良好	6	150	

部、18 部、35 部、50 部加えたものを各々実施例 5、6、7、8、とした。各々水及び 0.5 部のアルギン酸ソーダを加えて攪拌し表面 50% の顔料分散液とした。次いで 50% に溶解したデキストリン #2 (正岡化学製培養デキストリン) を固形分で 20 部加え、よく混合して表面 50% の藍墨液として、押量 63.8% の原紙にブレードコーターで固形分として 10.0% を散布し、100 ℃ のドラムドライヤーで 10 秒間乾燥した。次いでニップ圧 120 mm/cm² でスーパーカレンダー処理を行い実施例 5、6、7、8 の各記録シートを得た。又、上記配合より有機顔料のみを除いたものを同様に作成し、比較例 4 とした。これら記録シートについてインクジェット記録適性を測定した結果を表 4 に示す。

表 4

測定項目		解像度 No.	インク吸収 速 度 sec	発色性 %	白紙光沢 %	平滑度 sec
実施例 5	180	0.5>	良好	21	250	
実施例 6	160	0.5	良好	25	270	
実施例 7	160	0.5	良好	28	310	
実施例 8	140	0.8	良好	39	430	
比較例 4	330	0.5>	良好	14	200	

表 4 より明らかに如く、有機顔料を 5 部以上添加したものは、添加しない比較例 4 に比べて解像度に於いて、明らかに優位であり、他の適性もそこなわれていない。

実施例 9

無機顔料として透明性亜鉛白 (大岡工業製炭酸亜鉛) を 50 部、シリカ (多木化学製ビターカー #1600) を 50 部、有機顔料として LYTRON RX-2128F (モンサント製ポリスチレンプラスチックビグメント平均粒子径 0.2 μm) を 固形分で 15 部及び分散剤としてアルギン酸ソーダ

0.5 部を約 100 部の水に分散させ、次いで 20% に溶解した MS3400 (日本食品化工製酸化錫粉) を 20 部加えよく混合して濃度 40% の塗被液とした。次いで坪量 60 g/m² の原紙にブレードコーダーで固形分として 8% 薄布し、100°C のドラムドライヤーで 10 秒間乾燥した。次いでニップ圧 50 N/cm、表面温度 95°C、速度 10 m/min の条件でグロスカレンダー処理を行い、実施例 9 の記録シートを得た。得られた記録シートの性質を表 5 に示す。

表 5

測定項目 No.	解像度 μm		インク吸收 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑性 sec
	A	B				
実施例 9	130	0.5>	良好	7	180	

表 5 の結果は、無機顔料として二種の混合がインクジェット記録適性において良好であることを示している。

実施例 10.

実施例 9 の無機顔料の代りに、ケイ酸亜鉛 (関東化学製、試験) 30 部、メノーテックス

れ顔料もなく、良好なバーコード印刷用記録シートとなることが判明した。

30 (日塗化学製コロイダルシリカ) を 10 部及びタマパール 222B (美多摩工業製軽質炭酸カルシウム) を 60 部を無機顔料として使用した他は実施例 9 と同様の処理を行い表 6 の結果を得た。

表 6

測定項目 No.	解像度 μm	インク吸收 速度 sec	発色性	白紙光沢 %	平滑性 sec
実施例 10	125	0.8	良好	47	280

表 6 から明らかに如く、亜鉛顔料、シリカ、炭酸カルシウム及びプラスチックビグメントの混合顔料がインクジェット記録適性によいことは勿論、更に光沢も得られ、優れていることが解る。

実施例 11.

実施例 1 ~ 10 の記録シートに凸版印刷後で太さの異なる黒い線を印刷し、ハンドスキャナーでその上を走らせそのコードの表示するデータを読み取るバーコード用紙として使用した結果、エフヂのはつきりした密度の高い印刷面が得ら